

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

JCS21 U.S. PTO
09/894036
06/28/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 5月14日

出願番号

Application Number:

特願2001-142658

出願人

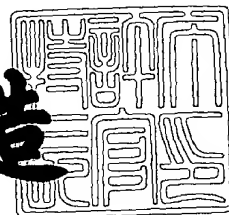
Applicant(s):

株式会社村田製作所

2001年 5月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3047662

【書類名】 特許願
【整理番号】 101019
【提出日】 平成13年 5月14日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C04B 33/00

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号 株式会社村田
製作所内

【氏名】 高田 雅親

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号 株式会社村田
製作所内

【氏名】 田中 覚

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号 株式会社村田
製作所内

【氏名】 宮崎 信

【特許出願人】

【識別番号】 000006231

【氏名又は名称】 株式会社村田製作所

【代表者】 村田 泰隆

【代理人】

【識別番号】 100085143

【弁理士】

【氏名又は名称】 小柴 雅昭

【電話番号】 06-6779-1498

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-195741

【出願日】 平成12年 6月29日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 040970

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9602690

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミックスラリー組成物およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セラミック原料粉末と水溶性アクリルバインダと水とを混合してなる、セラミックスラリー組成物であって

前記水溶性アクリルバインダは、重量平均分子量が 1 0 0 0 0 ～ 5 0 0 0 0 0 であり、かつ水中での慣性自乗半径が 1 0 0 n m 以下であることを特徴とする、セラミックスラリー組成物。

【請求項 2】 セラミック原料粉末と水溶性アクリルバインダと水とを混合してなる、セラミックスラリー組成物であって

前記水溶性アクリルバインダは、凝集分子数を X、第 2 ビリアル係数を Y としたとき、X と Y との関係が以下の関係式で表わされる範囲にあることを特徴とする、セラミックスラリー組成物。

$$Y \leq -0.0002X^2 - 0.0004X + 0.0051$$

(ただし、 $X \geq 1$ 、 $Y \geq 0.00023$)

【請求項 3】 前記水溶性アクリルバインダは、ホモ重合体状態では常温常圧下で水に溶解しないアクリル酸アルキルエステルおよび／またはメタクリル酸アルキルエステルが 9 3 . 0 ～ 9 9 . 0 重量%、ならびにカルボン酸含有不飽和モノマーが 1 . 0 ～ 7 . 0 重量%含まれる、反応性モノマーの共重合体である、請求項 1 または 2 に記載のセラミックスラリー組成物。

【請求項 4】 前記アクリル酸アルキルエステルおよび前記メタクリル酸アルキルエステルは、アルキル基の炭素数が 1 ～ 8 のものである、請求項 3 に記載のセラミックスラリー組成物。

【請求項 5】 前記アクリル酸アルキルエステルは、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、および 2-エチルヘキシルアクリレートから選ばれた少なくとも 1 種である、請求項 3 または 4 に記載のセラミックスラリー組成物。

【請求項 6】 前記メタクリル酸アルキルエステルは、メチルメタクリレー

ト、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、および2-エチルヘキシルメタクリレートから選ばれた少なくとも1種である、請求項3または4に記載のセラミックスラリー組成物。

【請求項7】 前記カルボン酸含有不飽和モノマーは、アクリル酸およびメタクリル酸を含む不飽和カルボン酸、ならびにそれらのハーフエステルから選ばれた少なくとも1種である、請求項3ないし6のいずれかに記載のセラミックスラリー組成物。

【請求項8】 前記水溶性アクリルバインダは、中和されることによって塩にされた状態で含まれる、請求項1ないし7のいずれかに記載のセラミックスラリー組成物。

【請求項9】 少なくともアクリル酸とアクリル酸エステルとを溶媒に分散させてバインダ前駆体を得る工程と、

前記バインダ前駆体を 100 kg/cm^2 以上かつ 1750 kg/cm^2 以下の圧力で高压分散させて水溶性アクリルバインダを得る工程と、

前記水溶性アクリルバインダとセラミック原料粉末と水とを混合する工程とを備える、セラミックスラリー組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、セラミックグリーンシートを作製する際に用いられるセラミックスラリー組成物およびその好ましい製造方法に関するもので、特に、セラミック原料粉末をスラリー化するために用いられるバインダの改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

電子部品の小型化、軽量化および高密度化の要求に対応して、セラミックグリーンシート上に電極のような内部導体膜を形成し、これらセラミックグリーンシートを積み重ねて圧着し、それによって、生の積層体を得た後、この生の積層体

を焼成することによって、セラミックグリーンシートに含まれるセラミック成分と内部導体膜に含まれる導電成分とを同時に焼結させる、といった製造方法によって製造される、積層セラミックコンデンサのような積層セラミック電子部品の種類や生産量は、拡大し続けている。

【 0 0 0 3 】

このような積層セラミック電子部品を製造するために用いられるセラミックグリーンシートは、通常、より薄層化されることが要求されている。他方、セラミックグリーンシートは、より厚肉化されることが要求されることもある。いずれにしても、セラミックグリーンシートは、その厚みのばらつきが小さく、また、ポア等がなく、そこに含まれるセラミック原料粉末の分散性に優れていることが重要である。この点に関して、セラミックグリーンシートを成形するにあたって、造粒されたセラミック原料粉末を乾式プレス成形するよりも、湿式によるシート成形方法を適用する方が有利である。

【 0 0 0 4 】

シート成形方法においては、セラミック原料粉末を含むセラミックスラリーが用意されるが、このようなセラミックスラリーを作製するため、従来、ポリビニルブチラル等をバインダとして用い、溶剤としては、アルコールや芳香族系溶剤等の有機溶剤が用いられている。

【 0 0 0 5 】

そのため、防爆設備が必要であるとともに、作業環境が悪化するといった、安全衛生上の問題がある。そのため、このような安全衛生上の対策を必要とし、結果として、セラミックグリーンシートの製造コストが上昇するという問題を引き起こしている。

【 0 0 0 6 】

これらの問題を解決するため、水溶性アクリルバインダを用いることが提案されている。また、このような水溶性アクリルバインダの中でも、疎水性成分を主成分とする水溶性アクリルバインダは、疎水性成分を含むセラミック原料粉末に吸着しやすく、そのため、分散性に優れた理想の分散系をもたらすことができるとされている。また、得られたセラミックグリーンシートは吸湿しにくくなり、

雰囲気湿度による劣化が小さくなる、という利点も有している。また、シート強度や伸び率については、ポリビニルブチラル等の有機系バイндаを用いた場合と同等のものが得られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の疎水性成分を主成分とする水溶性アクリルバイндаは、溶解粘度が高く、スラリーとした場合の粘度も高くなる。そのため、スラリーの流動性が低下し、分散性が悪くなり、均質なセラミックグリーンシートを得ることが困難である。

【0008】

この問題を解決するため、水の添加量を増やしたり、バイндаの分子量を小さくしたりすることによって、溶解粘度を低下させ、応じて、スラリーの粘度を低下させる方法が提案されている。

【0009】

しかしながら、上記の方法による場合、水の添加量を増やしたことにより、たとえば厚み60 μ m以上のセラミックグリーンシートを成形すると、乾燥性が低下し、それによって、セラミックグリーンシートにひび割れが発生したり、また、バイнда分子量を小さくしたことにより、セラミックグリーンシートの引張強度や伸び率等の機械的特性が低下したりする、という問題に遭遇する。

【0010】

そこで、この発明の目的は、上述したような問題を解決し得るセラミックスラリー組成物およびその好ましい製造方法を提供しようとすることである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

この発明は、セラミック原料粉末と水溶性アクリルバイндаと水とを混合してなる、セラミックスラリー組成物にまず向けられるものであって、上述した技術的課題を解決するため、水溶性アクリルバイндаとして、重量平均分子量が10000～500000であり、かつ水中での慣性自乗半径が100nm以下であるものを用いることを特徴としている。

【 0 0 1 2 】

このようなセラミックスラリー組成物によれば、疎水性成分を主成分とする水溶性アクリルバインダの分子量を低下させずに、バインダの溶解粘度のみを低下させ、粘度が低いセラミックスラリーを得ることができ、また、そのスラリーの分散性および流動性が良好であり、セラミックグリーンシートを得るための成形性に優れ、高密度のセラミックグリーンシートを得ることができ、また、セラミックグリーンシートの乾燥性に優れたものとすることができる。

【 0 0 1 3 】

この発明に係るセラミックスラリー組成物は、他の局面によれば、そこに含まれる水溶性アクリルバインダの凝集分子数を X 、第2ビリアル係数を Y としたとき、 X および Y が、 $Y \leq -0.0002X^2 - 0.0004X + 0.0051$ （ただし、 $X \geq 1$ 、 $Y \geq 0.00023$ ）の関係式で表わされる範囲にあることを特徴とするものである。

【 0 0 1 4 】

この発明は、また、セラミックスラリー組成物の好ましい製造方法にも向けられる。このセラミックスラリーの製造方法は、少なくともアクリル酸とアクリル酸エステルとを溶媒に分散させてバインダ前駆体を得る工程と、バインダ前駆体を 100 kg/cm^2 以上かつ 1750 kg/cm^2 以下の圧力で高压分散させて水溶性アクリルバインダを得る工程と、水溶性アクリルバインダとセラミック原料粉末と水とを混合する工程とを備えることを特徴としている。

【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】

この発明に係るセラミックスラリー組成物は、前述したように、セラミック原料粉末と水溶性アクリルバインダと水とを混合することによって得られるものである。この水溶性アクリルバインダは、重量平均分子量が $10000 \sim 500000$ であり、かつ水中での慣性自乗半径が 100 nm 以下である。

【 0 0 1 6 】

上述のように重量平均分子量および水中での慣性自乗半径で規定された水溶性アクリルバインダは、また、凝集分子数および第2ビリアル係数をもって規定す

ることできる。すなわち、この発明に係るセラミックスラリー組成物に含まれる水溶性アクリルバインダは、その凝集分子数を X 、第2ビリアル係数を Y としたとき、 X および Y が、 $Y \leq -0.0002X^2 - 0.0004X + 0.0051$ （ただし、 $X \geq 1$ 、 $Y \geq 0.00023$ ）の関係式で表わされる範囲にある。

【0017】

ここで、 $X \geq 1$ としたのは、 $X < 1$ であると、バインダの分子鎖が切れていると考えられ、セラミックグリーンシートの強靱性が失われるためである。また、 $Y \geq 0.00023$ としたのは、 $Y < 0.00023$ であると、白濁および未溶解物の析出が起こり、バインダとしては使用できないからである。

【0018】

上述した水溶性アクリルバインダは、ホモ重合体状態では常温常圧下で水に溶解しないアクリル酸アルキルエステルおよび／またはメタクリル酸アルキルエステルが93.0～99.0重量%、ならびにカルボン酸含有不飽和モノマーが1.0～7.0重量%含まれる、反応性モノマーの共重合体であることが好ましい。

【0019】

上述したホモ重合体状態では水に溶解しないアクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステルは、そのモノマー状態でも基本的に水と相溶しにくい、モノマーは常温で液体状態を示すものが多く、ホモ重合体に比べて、溶解性を判別しにくい。

【0020】

用いられるアクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステルは、アルキル基の炭素数が1～8のものが好ましい。

【0021】

アクリル酸アルキルエステルとしては、たとえば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、および2-エチルヘキシルアクリレートから選ばれた少なくとも1種が有利に用いられる。

【0022】

また、メタクリル酸アルキルエステルとしては、たとえば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、および 2-エチルヘキシルメタクリレートから選ばれた少なくとも 1 種が有利に用いられる。

【 0 0 2 3 】

また、前述したカルボン酸含有不飽和モノマーとしては、たとえば、アクリル酸やメタクリル酸などの不飽和カルボン酸、あるいはそれらのハーフエステルが有利に用いられ、また、2 種類以上のモノマーの混合物であってもよい。中でも、最も単純な構造であるアクリル酸やメタクリル酸が特に有利に用いられる。

【 0 0 2 4 】

反応性モノマーの共重合体である水溶性アクリルバインダにおいて、そのホモ重合体が水に溶解しやすいモノマーをさらに共重合させてもよい。このような他の共重合可能なモノマーとしては、アルキル基にアルキレン基を有する（メタ）アクリレート、たとえばメトキシメチル（メタ）アクリレートや、アルキル基にアルキレングリコールを有するメトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート（ $n = 2, 3, 4, 8, 24$ ）や、アルキル基に水酸基を有する、たとえば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等がある。

【 0 0 2 5 】

さらに他の共重合可能なモノマーとして、（メタ）アクリロニトリル、アクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、スチレン、エチレン、酢酸ビニル、*N*-ビニルピロリドン、グリシジルメタクリレート等を用いることもできる。

【 0 0 2 6 】

水溶性アクリルバインダは、中和されることによって塩にされると、水に対する溶解性が向上し、また、溶液の pH が中性になるため使いやすくなる。なお、バインダは、燃焼により残存する成分のないものが望ましいため、このように中和して塩にするためには、アンモニウムイオンを用いることが望ましい。このアンモニウムイオンを与えるため、アンモニア水を用いることが最も容易であるが

、他の 1 級、2 級、3 級および 4 級の各有機アミンのいずれを用いてもよい。この有機アミンとして、たとえば、モノエタノールアミン（1 級）、ジエタノールアミン（2 級）、トリエタノールアミン（3 級）等が挙げられる。

【0 0 2 7】

水溶性アクリルバインダの重量平均分子量（Mw）は、前述したように、1 0 0 0 0 ～ 5 0 0 0 0 0 となるようにされる。この重量平均分子量が 1 0 0 0 0 未満であると、バインダの凝集力が弱く、セラミックグリーンシートの強度が低くなり、他方、重量平均分子量が 5 0 0 0 0 0 を超えると、バインダの溶解粘度やスラリーの粘度が高くなってしまう。

【0 0 2 8】

また、水溶性アクリルバインダの水中での慣性自乗半径は、前述したように、1 0 0 n m 以下とされる。慣性自乗半径が 1 0 0 n m を超えると、バインダの溶解粘度やスラリーの粘度が高くなってしまう。

【0 0 2 9】

上述のような条件を満足する限り、この発明に係るセラミックスラリー組成物に含まれる水溶性アクリルバインダは、公知の重合方法、好ましくは、溶液重合方法などの任意の方法によって製造することができる。より好ましくは、水溶性アクリルバインダは、少なくともアクリル酸とアクリル酸エステルとを溶媒に分散させてバインダ前駆体を得る工程と、バインダ前駆体を $1 0 0 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 以上かつ $1 7 5 0 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 以下の圧力で高压分散させる工程とを経て製造することができる。

【0 0 3 0】

また、この発明に係るセラミックスラリー組成物において、上述のような水溶性アクリルバインダを、任意の含有率をもって含有させることができるが、たとえば、セラミック原料粉末 1 0 0 重量部に対して、この水溶性アクリルバインダを、固形分として、1 ～ 2 5 重量部、好ましくは、5 ～ 1 5 重量部含有させることができる。

【0 0 3 1】

また、セラミック原料粉末の材料としては、代表的には、アルミナ、ジルコニ

ア、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、フェライトーマンガンの酸化物系のものを用いることができる。

【 0 0 3 2 】

また、セラミックスラリー組成物に、必要に応じて、たとえば、ポリエチレングリコールやグリセリン等の水溶性可塑剤や、分散剤、消泡剤、帯電防止剤等の成形助剤を含有させてもよい。

【 0 0 3 3 】

【実験例 1】

(試料 1 ～ 6)

まず、炭酸バリウム (BaCO_3) および酸化チタン (TiO_2) を、1 : 1 のモル比となるように秤量し、ボールミルを用いて湿式混合した後、脱水乾燥させた。その後、温度 1 0 0 0℃ にて 2 時間仮焼した後、粉碎し、それによってセラミック原料粉末を得た。

【 0 0 3 4 】

また、以下の方法によって、水溶性アクリルバインダを得た。

【 0 0 3 5 】

攪拌機、温度計、還流コンデンサ、滴下ロートおよびガス導入管を備えた 1 リットルのセパラブルフラスコに、メタノール 2 0 0 g と純水 5 0 g と重合開始剤アゾビス (4 シアノ吉草酸) 2 g とを仕込み、窒素ガス気流下で 6 5℃ の温度にまで昇温した。

【 0 0 3 6 】

また、カルボン酸含有不飽和モノマーとしてのアクリル酸とアクリル酸アルキルエステルとしてのアクリル酸メチルとを、表 1 の「アクリル酸量 [重量%]」において示すように、試料 1 については、前者が 0. 5 g、後者が 9 9. 5 g の割合で混合し、試料 2 については、前者が 1. 0 g、後者が 9 9. 0 g の割合で混合し、試料 3 については、前者が 4. 0 g、後者が 9 6. 0 g の割合で混合し、試料 4 については、前者が 5. 0 g、後者が 9 5. 0 g の割合で混合し、試料 5 については、前者が 6. 0 g、後者が 9 4. 0 g の割合で混合し、試料 6 については、前者が 9. 0 g、後者が 9 1. 0 g の割合で混合し、それぞれ、合計 1

0 0 g となるようにした。

【 0 0 3 7 】

これら試料 1 ～ 6 に係る混合物を、それぞれ、前述した滴下ロートから 2 時間かけて滴下し、1 時間保温した後、還流させて 2 時間で重合を完結させた。

【 0 0 3 8 】

次に、得られた各共重合体をアンモニア水で中和した。さらに、純水を毎分 2 ミリリットル加えながら、2 時間かけて、メタノールを 7 0 ℃ の加熱蒸留により留去して、固形分濃度 2 0 . 0 重量 % のバインダ前駆体を得た。得られたバインダ前駆体を、高压分散装置により、表 1 の「分散圧力」において示すように、圧力 3 0 0 k g / c m ² 、処理量 3 0 0 c c / 分で 1 0 回処理して、水溶性アクリルバインダを得た。

【 0 0 3 9 】

次に、先に準備したセラミック原料粉末を 1 0 0 重量部と、ポリアクリル酸アンモニウム分散剤 (Mw : 1 0 0 0) を固形分で 0 . 5 重量部と、水溶性アクリルバインダを固形分で 7 重量部と、可塑剤としてのエチレングリコールを 2 重量部と、純水を総計で 7 0 重量部とを、直径 5 m m のジルコニア製玉石 6 5 0 重量部とともにボールミルに投入し、2 0 時間、湿式混合を行なって、セラミックスラリー組成物を得た。

【 0 0 4 0 】

そして、このセラミックスラリー組成物に対してドクターブレード法を適用することにより、厚み約 3 0 μ m のセラミックグリーンシートを成形した。次いで、このセラミックグリーンシートの乾燥を、8 0 ℃ で 3 0 分間行なった。

【 0 0 4 1 】

(試料 7)

上述した試料 1 ～ 6 に係る水溶性アクリルバインダに代えて、これら試料 1 ～ 6 の場合と同様の合成方法を適用して、アクリル酸 1 0 . 0 g とアクリル酸メチル 9 0 . 0 g とを混合し、反応させた、疎水性モノマーを主成分とする水溶性アクリルバインダを用いた点を除いて、試料 1 ～ 6 と同様の条件で同様の操作を適用して、セラミックグリーンシートを成形した。

【 0 0 4 2 】

(試料 8)

試料 1 ～ 6 に係る水溶性アクリルバインダに代えて、これら試料 1 ～ 6 の場合と同様の合成方法を適用しながら、アクリル酸 1 0 . 0 g とアクリル酸メチル 9 0 . 0 g とを混合し、エタノール 1 0 0 % 溶媒中で反応させた疎水性モノマーを主成分とする低分子水溶性アクリルバインダを用いた点を除いて、試料 1 ～ 6 の場合と同様の条件および操作を適用して、セラミックグリーンシートを成形した。

【 0 0 4 3 】

このようにして得られた試料 1 ～ 8 の各々に係る水溶性アクリルバインダ、セラミックスラリー組成物またはセラミックグリーンシートについて、以下の表 1 に示すような各項目の評価を行なった。

【 0 0 4 4 】

【表 1】

試料番号	1	2	3	4	5	6	7	8
	アクリル酸量[重量%]							
	0.5	1.0	4.0	5.0	7.0	9.0		
バインダ溶解粘度 [mPa・s]	4	5	6	8	20	1000	15000	25
重量平均分子量	180000	200000	200000	200000	200000	200000	200000	6000
絶対重量平均分子量	730000	660000	500000	450000	400000	250000	200000	11000
慣性自乗半径 [nm]	10未満	15	27	30	40	100	150	15
第2ビリアル係数 [$\times 10^{-3}$]	0.23	0.25	0.28	0.30	0.60	2.00	5.00	5.40
凝集分子数 [個]	4.06	3.3	2.5	2.25	2	1.25	1	1.83
分散圧力 [kg/cm^2]	300	300	300	300	300	300	300	300
スラリー粘度 [mPa・s]	8	9	10	12	25	200	1000	15
シート成形密度 [g/cm^3]	3.50	3.60	3.60	3.62	3.60	3.58	3.52	3.50
シート引張強度 [MPa]	1.00	1.50	2.30	2.70	3.00	4.50	4.85	3.70
シート伸び率 [%]	30.0	40.0	26.0	20.0	18.0	13.0	12.0	3.60
シート強靱性	30.0	60.0	59.8	54.0	54.0	58.5	58.2	13.0
乾燥時間 [秒]	70	80	88	90	100	150	180	100
判定	○	◎	◎	◎	◎	○	×	×

【0045】

表1において、「重量平均分子量」は、各水溶性アクリルバインダについて、溶媒としてテトラヒドロフラン、標準物質としてポリスチレンをそれぞれ用いて、GPC（ゲルパーミションクロマトグラフィ）により測定したものである。

【0046】

また、「絶対重量平均分子量」、「慣性自乗半径」および「第2ビリアル係数」は、各水溶性アクリルバインダについて、水溶媒で2.0g/リットル、4.0g/リットルおよび6.0g/リットルに濃度をそれぞれ調整し、光散乱強度測定により求めたものである。ここで、「絶対重量平均分子量」は、水溶液中での分子凝集体の分子量を表わしている。「慣性自乗半径」は、分子の水溶液中での大きさを表わしている。「第2ビリアル係数」は、水との相互作用を表わし、数値の小さい方が、水に対して溶けにくいことを表わしている。

【0047】

「凝集分子数」は、水中でのバインダ凝集体に集合する分子数を示すもので、GPC測定によって得られた重量平均分子量を1分子とし、水溶液中での絶対重量平均分子量から、「凝集分子数＝絶対重量平均分子量÷GPC重量平均分子量」の式に基づく計算により求められたものである。

【0048】

「シート成形密度」は、成形したセラミックグリーンシートを、50mm×70mmの大きさを有する四角形状に打ち抜き、その平均厚みを求めることによって、体積を算出し、測定した重量からこの体積を除して算出したものである。分散性が優れるほど、「シート成形密度」の値が大きくなる。

【0049】

「シート引張強度」および「シート伸び率」は、上述のように打ち抜かれたセラミックグリーンシートの両端を引張試験機のチャックによって固定し（チャック間隔：30mm）、一定速度（10mm/分）で引張ることによって測定される。より特定的には、「シート引張強度」は、試料となるセラミックグリーンシートが切断される直前の引張強度の最大値をもって表わされる。また、「シート伸び率」は、シート伸びをチャック間隔で除して算出された数値をもって表わされる。分散性が高いほど、また、バインダが強靱であるほど、これらの数値が大きくなる。

【0050】

これら「シート引張強度」および「シート伸び率」は、セラミックグリーンシ

ートの均質性やバインダの強靱性の指標となるもので、これら「シート引張強度」および「シート伸び率」がともに大きい方が望ましい。表1では、また、これら「シート引張強度」および「シート伸び率」の積をもって求められる「シート強靱性」が示されている。

【0051】

「乾燥時間」は、試料1～8に係る各セラミックスラリーについて、水を添加することによって、スラリー粘度を同一に調整したものを、130℃の温度で乾燥するのに要した時間を測定したもので、水分の変化量が0.15mg/分以下となった時点をもって乾燥の終了とした。

【0052】

表1からわかるように、試料1～6によれば、試料7のように、疎水性成分を主成分とする従来の水溶性アクリルバインダの欠点であったスラリー粘度が高くかつ同一粘度に調整したときの乾燥時間が遅いことが改善されている。

【0053】

また、試料1～6によれば、試料8のように、スラリー粘度を低下させるために分子量を低下させた従来の水溶性アクリルバインダの欠点であった、シート引張強度またはシート伸び率が低下し、その結果、シート強靱性が20.0以下にまで低下することが改善されている。

【0054】

特に、試料2～5のように、アクリル酸量を1.0～7.0重量%にすることにより、重量平均分子量(Mw)が低下しないため、シート成形密度やシート引張強度やシート伸び率やシート強靱性や乾燥時間のようなセラミックグリーンシートの機械的特性が低下しない。また、これら試料2～5によれば、共重合体分子の水中での溶解性が低下し、水中での溶解状態が凝集した構造をとり、分子間の相互作用が低下し、慣性自乗半径が100nm以下になることにより、バインダの溶解粘度とスラリー粘度とが低下していることがわかる。

【0055】

なお、試料1のように、アクリル酸量が1重量%未満にされると、重量平均分子量(Mw)の低下が見られる。

【 0 0 5 6 】

また、試料 6 のように、アクリル酸量が 7. 0 重量%を超えると、バインダ溶解粘度およびスラリー粘度が比較的高くなり、乾燥時間が長くなってしまふ。

【 0 0 5 7 】

【実験例 2】

(試料 1 1 ~ 1 3)

まず、実験例 1 の場合と同様にして、セラミック原料粉末を得た。

【 0 0 5 8 】

また、以下の方法によって、水溶性アクリルバインダを得た。

【 0 0 5 9 】

攪拌機、温度計、還流コンデンサ、滴下ロートおよびガス導入管を備えた 1 リットルのセパラブルフラスコに、メタノール 2 0 0 g と純水 5 0 g と重合開始剤アゾビス (4 シアノ吉草酸) 2 g とを仕込み、窒素ガス気流下で 6 5 ℃ の温度にまで昇温した。

【 0 0 6 0 】

また、アクリル酸アルキルエステルおよび／またはメタクリル酸アルキルエステルとして、表 2 の「 (メ タ) アクリル酸アルキルエステル」に示すように、試料 1 1 については、アクリル酸メチルを用い、試料 1 2 については、メタクリル酸メチルを用い、試料 1 3 については、アクリル酸 n ブチルを用いた。

【 0 0 6 1 】

そして、カルボン酸含有不飽和モノマーとしてのアクリル酸と上記アクリル酸アルキルエステルおよび／またはメタクリル酸アルキルエステルとを、試料 1 1 ~ 1 3 の各々において、前者が 5. 0 g、後者が 9 5. 0 g の割合で混合し、それぞれ、合計 1 0 0 g となるようにした。したがって、試料 1 1 は、実験例 1 における試料 4 と同等である。

【 0 0 6 2 】

これら試料 1 1 ~ 1 3 に係る混合物を、それぞれ、前述した滴下ロートから 2 時間かけて滴下し、1 時間保温した後、還流させて 2 時間で重合を完結させた。

【 0 0 6 3 】

次に、得られた各共重合体をアンモニア水で中和した。さらに、純水を毎分 2 ミリリットル加えながら、2 時間かけて、メタノールを 7 0 °C の加熱蒸留により留去して、固形分濃度 2 0 . 0 重量% の水溶性タイプのバインダ前駆体を得た。得られたバインダ前駆体を、高圧分散装置により、表 2 の「分散圧力」において示すように、圧力 3 0 0 k g / c m²、処理量 3 0 0 c c / 分で 1 0 回処理して、水溶性アクリルバインダを得た。

【 0 0 6 4 】

次に、先に準備したセラミック原料粉末を 1 0 0 重量部と、ポリアクリル酸アンモニウム分散剤 (Mw : 1 0 0 0) を固形分で 0 . 5 重量部と、水溶性アクリルバインダを固形分で 7 重量部と、可塑剤としてのエチレングリコールを 2 重量部と、純水を総計で 7 0 重量部とを、直径 5 m m のジルコニア製玉石 6 5 0 重量部とともにボールミルに投入し、2 0 時間、湿式混合を行なって、セラミックスラリー組成物を得た。

【 0 0 6 5 】

そして、このセラミックスラリー組成物に対してドクターブレード法を適用することにより、厚み約 3 0 μ m のセラミックグリーンシートを成形した。次いで、このセラミックグリーンシートの乾燥を、8 0 °C で 3 0 分間行なった。

【 0 0 6 6 】

このようにして得られた試料 1 1 ~ 1 3 の各々に係る水溶性アクリルバインダ、セラミックスラリー組成物またはセラミックグリーンシートについて、実験例 1 の場合と同様に、以下の表 2 に示すような各項目の評価を行なった。

【 0 0 6 7 】

【表 2】

試料番号	11	12	13
(メタ)アクリル酸アルキルエステル	アクリル酸メチル	メタクリル酸エチル	アクリル酸nブチル
バインダ溶解粘度 [mPa·s]	8	8	8
重量平均分子量	200000	200000	200000
絶対重量平均分子量	450000	500000	540000
慣性自乗半径 [nm]	30	30	30
第2ビリアル係数 [$\times 10^{-3}$]	0.30	0.28	0.26
凝集分子数 [個]	2.25	2.5	2.7
分散圧力 [kg/cm ²]	300	300	300
スラリー粘度 [mPa·s]	12	12	11
シート成形密度 [g/cm ³]	3.62	3.62	3.62
シート引張強度 [MPa]	2.70	2.00	1.50
シート伸び率 [%]	20.0	27.0	36.0
シート強靱性	54.0	54.0	54.0
乾燥時間 [秒]	90	90	90
判定	◎	◎	◎

【0068】

表2からわかるように、アクリル酸アルキルエステルおよび／またはメタクリル酸アルキルエステルとして、試料11のように実験例1で用いたアクリル酸メチルを用いる以外に、試料12のようにメタクリル酸メチルを用いたり、試料13のようにアクリル酸nブチルを用いたりしても、アクリル酸メチルを用いた場合と同様、共重合体分子の水中での溶解性が低下し、水中での溶解状態が凝集した構造をとり、分子間の相互作用が低下し、慣性自乗半径が100nm以下にな

ることにより、バインダの溶解粘度およびスラリー粘度を低下させることができ、乾燥時間を短くすることができ、また、シート成形密度およびシート強靱性を高めることができる。

【0069】

【実験例3】

(試料21～29)

まず、実験例1または2の場合と同様にして、セラミック原料粉末を得た。

【0070】

また、水溶性アクリルバインダを得るため、まず、カルボン酸含有不飽和モノマーとしてのアクリル酸とアクリル酸アルキルエステルとしてのアクリル酸メチルとを、アクリル酸が表3の「アクリル酸量[重量%]」において示すような割合となるように混合したことを除いて、実験例1の場合と同様の操作および方法を実施し、バインダ前駆体を得た。

【0071】

次に、得られたバインダ前駆体を、高圧分散装置により、表3の「分散圧力」において示すように、 90 kg/cm^2 、 100 kg/cm^2 、 1300 kg/cm^2 、 1750 kg/cm^2 、 2000 kg/cm^2 の各圧力を適用しながら、処理量 300 cc/分 で30回処理して、水溶性アクリルバインダを得た。

【0072】

次に、先に準備したセラミック原料粉末を100重量部と、ポリアクリル酸アンモニウム分散剤(Mw:1000)を固形分で0.5重量部と、水溶性アクリルバインダを固形分で7重量部と、可塑剤としてのエチレングリコールを2重量部と、純水を総計で70重量部とを、直径5mmのジルコニア製玉石650重量部とともにボールミルに投入し、20時間、湿式混合を行なって、セラミックスラリー組成物を得た。

【0073】

そして、このセラミックスラリー組成物に対してドクターブレード法を適用することにより、厚み約 $30\text{ }\mu\text{m}$ のセラミックグリーンシートを成形した。次いで、このセラミックグリーンシートの乾燥を、 80°C で30分間行なった。

【 0 0 7 4 】

このようにして得られた試料 2 1 ～ 2 9 の各々に係る水溶性アクリルバイнда、セラミックスラリー組成物またはセラミックグリーンシートについて、実験例 1 の場合と同様に、以下の表 3 に示すような各項目の評価を行なった。

【 0 0 7 5 】

【表 3】

試料番号	21	22	23	24	25	26	27	28	29
アクリル酸量 [重量%]	20.0	20.0	1.0	20.0	1.0	20.0	30.0	20.0	30.0
バインダ溶解粘度 [mPa・s]	2000	1000	5	100	4	10	900	3	50
重量平均分子量	200000	200000	200000	200000	200000	200000	200000	6000 (200000)	6000 (200000)
絶対重量平均分子量	520000	480000	300000	300000	200000	200000	200000	6000	6000
慣性自乗半径 [nm]	110	100	13	60	10	50	100	10	10
第2ビリアル係数 [$\times 10^{-3}$]	3.00	3.00	0.25	3.00	0.25	3.00	4.50	3.00	4.50
凝集分子数 [個]	2.6	2.4	1.5	1.5	1.0	1.0	1.0	0.03	0.03
分散圧力 [kg/cm ²]	90	100	1300	1300	1750	1750	1750	2000	2000
スラリー粘度 [mPa・s]	300	100	9	50	8	15	180	10	100
シート成形密度 [g/cm ³]	3.62	3.62	3.62	3.62	3.62	3.62	3.62	3.62	3.62
シート引張強度 [MPa]	4.90	4.90	1.50	4.90	1.50	4.90	5.50	3.80	3.90
シート伸び率 [%]	11.0	11.0	40.0	11.0	40.0	11.0	9.0	3.6	2.0
シート強靱性	53.9	53.9	60.0	53.9	60.0	53.9	49.5	13.7	7.8
乾燥時間 [秒]	170	130	80	110	75	90	145	88	130
判定	x	○	◎	○	◎	○	○	x	x

【0076】

表3において、試料28および29の各々についての「重量平均分子量」の欄

にあるかつこ内の数値は、高圧分散工程前のバインダの重量平均分子量を示している。

【 0 0 7 7 】

表 3 に示した試料 2 1 ～ 2 9 のうち、まず、試料 2 3 および 2 5 のように、水溶性アクリルバインダにおけるアクリル酸量が 1 . 0 ～ 7 . 0 重量%の範囲内の 1 . 0 重量%であれば、高い重量平均分子量を得ることができ、シート成形密度やシート引張強度やシート伸び率やシート強靱性や乾燥時間のようなセラミックグリーンシートの機械的特性を優れたものとすることができ、また、慣性自乗半径が小さくなり、バインダの溶解粘度およびスラリー粘度を低くすることができる。

【 0 0 7 8 】

これに対して、アクリル酸量が 2 0 . 0 重量%または 3 0 . 0 重量%というように、1 . 0 ～ 7 . 0 重量%の範囲を超えて多く含む試料 2 1 、 2 2 、 2 4 、 2 6 、 2 7 、 2 8 および 2 9 の場合には、通常、バインダ溶解粘度を低くすることが困難または不可能である。

【 0 0 7 9 】

しかしながら、水溶性アクリルバインダを得るため、少なくともアクリル酸とアクリル酸エステルとを溶媒に分散させてバインダ前駆体を得る工程と、このバインダ前駆体を高圧分散させる工程とを実施するようにしながら、試料 2 2 、 2 4 、 2 6 および 2 7 のように、高圧分散させる工程において、 100 kg/cm^2 以上かつ 1750 kg/cm^2 以下の圧力を適用すれば、水溶性アクリルバインダを不所望にも低分子化させてしまうことなく、その溶解粘度およびスラリー粘度を低下させることができる。したがって、セラミックグリーンシートの機械的特性について、上述した試料 2 3 および 2 5 にほぼ匹敵するものを得ることができる。

【 0 0 8 0 】

なお、試料 2 1 のように、高圧分散工程での圧力が 100 kg/cm^2 未満であれば、高圧分散の効果が組成によっては現れない場合があり、他方、試料 2 8 および 2 9 のように、高圧分散工程での圧力が 1750 kg/cm^2 を超えると

、水溶性アクリルバインダが低分子化してしまい、シート強靱性のような特性を低下させてしまう場合がある。

【 0 0 8 1 】

以上説明した実験例 1 ～ 3 において作製した種々の試料について、凝集分子数 X と第 2 ビリアル係数 Y との関係を示すと、図 1 のようになる。

【 0 0 8 2 】

図 1 において、横軸は凝集分子数 X を示し、縦軸は第 2 ビリアル係数 Y を示し、各試料が与える凝集分子数 X と第 2 ビリアル係数 Y とが、◎、○および×の各印が位置する座標をもって表わされている。また、◎、○および×の各印は、表 1 ～ 3 の「判定」の欄にある◎、○および×の各印に対応し、これら◎、○および×の各印の近傍に対応の試料番号が付されている。

【 0 0 8 3 】

図 1 からわかるように、◎または○と判定された好ましい試料については、凝集分子数 X と第 2 ビリアル係数 Y とが、

$$Y \leq -0.0002X^2 - 0.0004X + 0.0051$$

(ただし、 $X \geq 1$ 、 $Y \geq 0.00023$)

の関係を満たしている。

【 0 0 8 4 】

【発明の効果】

以上のように、この発明に係るセラミックスラリー組成物によれば、水溶性アクリルバインダの重量平均分子量を 1 0 0 0 0 ～ 5 0 0 0 0 0 とし、同じく水溶性アクリルバインダの水中での慣性自乗半径を 1 0 0 n m 以下とすることにより、あるいは、水溶性アクリルバインダの凝集分子数を X、第 2 ビリアル係数を Y としたとき、X と Y とが、 $Y \leq -0.0002X^2 - 0.0004X + 0.0051$ (ただし、 $X \geq 1$ 、 $Y \geq 0.00023$) の関係を満たすようにすることにより、当該水溶性アクリルバインダの溶解粘度およびこれを用いて得られたセラミックスラリー組成物の粘度を低下させることができ、そのため、このセラミックスラリー組成物を用いて成形されたセラミックグリーンシートの成形密度、引張強度および伸び率の低下を生じないようにすることができるとともに、セラミ

ックスラリー組成物の粘度を、従来のものと同一に調整しようとするとき、添加されるべき水分量を減らすことができるので、セラミックグリーンシートの乾燥時間を短縮することができる。

【 0 0 8 5 】

この発明に係るセラミックスラリー組成物の製造方法によれば、水溶性アクリルバイндаを得るため、少なくともアクリル酸とアクリル酸エステルとを溶媒に分散させてバイнда前駆体を得る工程と、このバイнда前駆体を 100 kg/cm^2 以上かつ 1750 kg/cm^2 以下の圧力で高压分散させる工程とを実施するようにしているので、通常の方法では溶解粘度を低くしにくいアクリル酸とアクリル酸エステルとの組成比率が採用されても、水溶性アクリルバイндаを不所望にも低分子化させてしまうことなく、その溶解粘度を確実に低下させることができる。したがって、上述したような効果を発揮し得るセラミックスラリー組成物を容易に得ることができる。

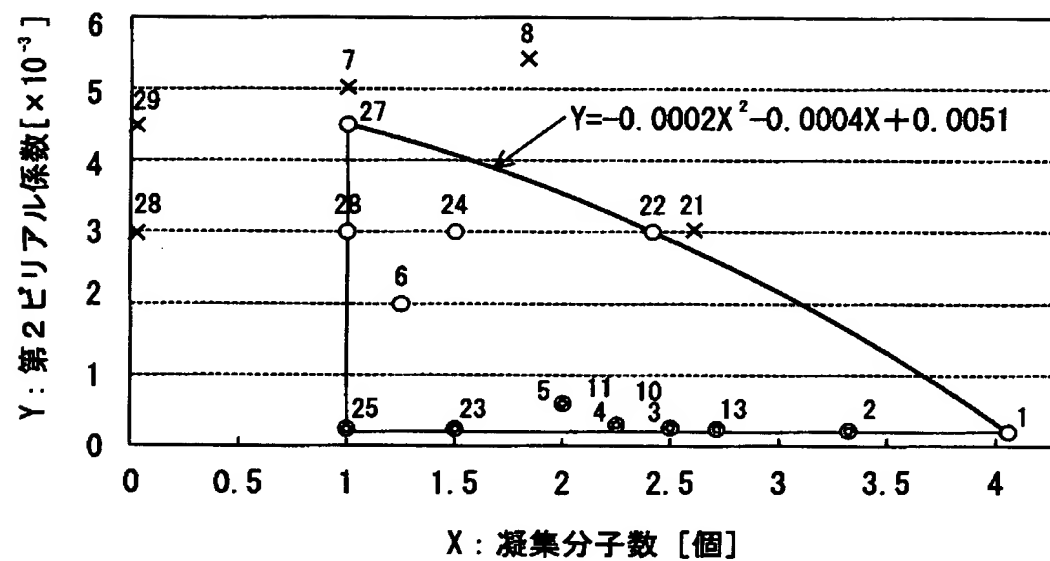
【図面の簡単な説明】

【図 1】

実験例において作製した種々の水溶性アクリルバイндаの凝集分子数 X と第 2 ビリアル係数 Y との関係を示す図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 疎水性成分を主成分とする水溶性アクリルバインダの分子量を低下させずに、溶解粘度のみを低下させることによって、粘度が低く、分散性、流動性および成形性が良好であり、高密度かつ乾燥性に優れたセラミックグリーンシートが得られる、セラミックスラリー組成物を提供する。

【解決手段】 セラミック原料粉末と水溶性アクリルバインダと水とを混合してなる、セラミックスラリー組成物において、水溶性アクリルバインダの重量平均分子量を $10000 \sim 500000$ とし、水中での慣性自乗半径を 100 nm 以下とする。好ましくは、少なくともアクリル酸とアクリル酸エステルとを溶媒に分散させて得られたバインダ前駆体を 100 kg/cm^2 以上かつ 1750 kg/cm^2 以下の圧力で高压分散させることによって、水溶性アクリルバインダを得る。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006231]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号
氏 名 株式会社村田製作所